

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-102379

(43)Date of publication of application : 18.04.1995

(51)Int.Cl.

C23C 18/18
B24B 1/00

(21)Application number : 05-249134

(71)Applicant : SHINKO PANTEC CO LTD

(22)Date of filing : 05.10.1993

(72)Inventor : YAMAZOE KATSUMI

(54) STAINLESS STEEL FOR ELECTROLESS PLATING AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a stainless steel for electroless plating having a surface compsn. suitable for electroless plating by constituting the surface compsn. of the topmost surface layer of a stainless steel of the hydroxide of iron.

CONSTITUTION: The surface compsn. of the topmost surface layer of a stainless steel is made of the hydroxide of iron. This surface compsn. is obtd. by subjecting the surface of the stainless steel to polishing in the presence of a reducing agent. By this polishing, the diffusion of the iron components to the surface of the stainless steel is promoted, and, by the reducing agent, the surface layer rich in iron oxide is formed. By applying the stainless steel having the same surface layer with electroless plating of a prescribed metal in the presence of a suitable reducing agent, the plated layer good in precipitation and adhesion can be obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-102379

(43) 公開日 平成7年(1995)4月18日

| | | | | |
|---------------------------|------|---------|-----|--------|
| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 2 3 C 18/18 | | | | |
| B 2 4 B 1/00 | Z | 9325-3C | | |

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-249134

(22) 出願日 平成5年(1993)10月5日

(71) 出願人 000192590

神鋼バンテツク株式会社

兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目4番78号

(72) 発明者 山添 勝巳

兵庫県神戸市灘区曾和町1丁目4-20-202

(74) 代理人 弁理士 角田 嘉宏

(54) 【発明の名称】 無電解メッキ用ステンレス鋼及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 無電解メッキに適した表面組成を有するステンレス鋼及び簡単な処理により無電解メッキに適した表面組成を有するステンレス鋼を製造する方法を提供する。

【構成】 無電解メッキに適したステンレス鋼の最表層の表面組成は鉄の水酸化物であり、この無電解メッキ用ステンレス鋼はステンレス鋼の表面を還元剤の存在下で研磨することにより製造することができる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 最表層の表面組成が鉄の水酸化物であることを特徴とする無電解メッキ用ステンレス鋼。

【請求項2】 ステンレス鋼の表面を還元剤の存在下で研磨することにより無電解メッキ用ステンレス鋼を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ステンレス鋼に種々の機能（耐食性、耐摩耗性、耐付着性）を付加するために10 行われる無電解メッキ用として好適なステンレス鋼及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術、背景および発明が解決しようとする課題】ステンレス鋼は高強度で耐食性に優れた鋼であり、構造材料として広く使用されている。しかし、ステンレス鋼でも環境によっては、耐食性が損なわれることがある。例えば、ステンレス鋼を溶接するときの熱影響部（約650℃）の結晶粒界にCr炭化物が析出することによる粒界近傍のCr欠乏に起因して粒界腐食が生じ、20 また塩化物を含む環境で不動態膜が破壊されることによって孔食が起き、さらにCl⁻およびOH⁻を含む環境下で使用されると応力腐食割れが生じることがある。一方、構造材料の使用環境は近年ますます過酷になっており、一層の機能向上・多機能化を要求されているという背景がある。従って、ステンレス鋼も一層の耐食性の向上ならびに耐摩耗性・耐付着性等の機能を具備することが必要になってきた。そこで、銅やニッケルあるいは複合材料（例えば、金属とテフロンとの混合材料）をステンレス鋼にメッキしようとする試みが行われている。

【0003】この点、銅やニッケルをメッキする方法として広く利用されている無電解メッキ法は触媒反応型と呼ばれ、メッキ金属がメッキ反応に対して触媒として働くので、自己持続性があり、時間の経過とともにメッキ膜は成長し、補給により連続使用可能であることから、鉄系の材料を主体として防食その他の目的で広く工業的に利用されている。

【0004】ところが、ステンレス鋼には銅やニッケルをそのまま無電解メッキできないため、密着性をよくするために、無電解メッキの前にステンレス鋼の表面にメッキ金属を析出させる、『ストライク処理』と一般的に呼ばれている短時間の電気メッキが通常行われている。しかし、無電解メッキの前に電気メッキを行うのであれば、たとえ短時間の処理であっても、被メッキ体の形状に合わせた複雑な電極の取付けが必要となる。それでは複雑な形状の被メッキ物にも電極を使用せずにメッキできるという無電解メッキの長所が生かせない。

【0005】本発明は従来の技術の有するこのような問題点を鑑みてなされたものであって、その目的は、無電解メッキに適した表面組成を有するステンレス鋼及び簡

2

単な処理により無電解メッキに適した表面組成を有するステンレス鋼を製造する方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明の要旨は、最表層の表面組成が鉄の水酸化物であることを特徴とする無電解メッキ用ステンレス鋼を第一の発明とし、ステンレス鋼の表面を還元剤の存在下で研磨することにより無電解メッキ用ステンレス鋼を製造する方法を第二の発明とする。

【0007】還元剤の存在下で研磨する方法としては、例えば、以下の方法を挙げることができる。

(1) 次亜リン酸、アスコルビン酸、亜リン酸、EDTA、アルコール等の還元薬剤を含む水溶液中でステンレス鋼を研磨する方法。

(2) 水素気流中でステンレス鋼を湿式研磨する方法。

(3) 還元剤の入った潤滑剤を用いてダイヤモンドでステンレス鋼を研磨する方法。

(4) 不純物入り（Fe₂O₃含有）アルミナでステンレス鋼を研磨する方法。

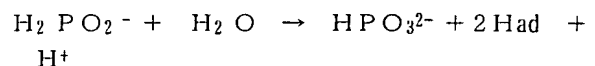
【0008】

【作用】本発明の作用を容易に理解し得るように、まず、無電解メッキ法のメカニズムについて説明する。

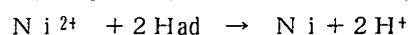
【0009】無電解メッキとは被メッキ金属を金属塩水溶液と可溶性還元剤を主成分とする溶液に浸漬して金属イオンを被メッキ金属上に還元析出させる方法であり、電気力によらず化学的還元反応によって金属イオンを析出させることを特徴とするものである。この無電解メッキがスムーズに行われるためには、「① メッキする金属（析出金属）が還元されやすい金属であること、② 30 適当な還元剤が存在すること、③ メッキ反応を継続するためにメッキする金属（析出金属）に触媒作用（自己触媒性）があること」の3条件を満たすことが必要である。具体的に示すと、還元されやすい金属としては、銀、銅、ニッケル等を挙げることができ、還元剤としては上記した次亜リン酸等の薬剤を挙げることができ、自己触媒性の強い金属としては、周期表第8族の鉄、コバルト、ニッケル等を挙げることができる。すなわち、無電解メッキ用の金属として用いることができるのは、上記したような金属、すなわち、鉄、ニッケル等の金属である。

【0010】さて、係る背景を踏まえて次亜リン酸を還元剤とする無電解ニッケルメッキのメカニズムについて、その反応式を示すと、次のようになる。（Hadは被メッキ面に吸着される水素原子を表す）

(1) 次亜リン酸イオンの接触脱水素反応



(2) ニッケルイオンの水素による還元反応



ところが、被メッキ金属表面に酸素との親和力が強く水

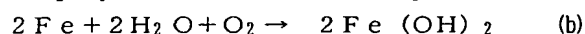
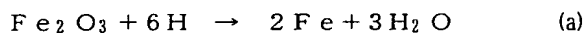
50

3

素を吸着しにくい金属が存在すると、上記の反応が起こりにくいので、無電解メッキされにくい。ステンレス鋼は鉄を基とし、13%以上のクロムを含む合金鋼で、表面にクロムの酸化物による不動態膜が形成されており、このクロムは極めて酸素との親和力が強い（還元されにくい）金属であるから、無電解メッキの進行を妨げる。従って、被メッキ金属表面からクロムは極力除くことが好ましい。

【0011】すなわち、ステンレス鋼に無電解メッキを施す際には、その表面を、鉄またはニッケルがリッチな状態にすることが重要であり、さらに、メッキ密着性を向上するためには、水に溶出しやすく、触媒作用が期待できる形態のもの、すなわち、水酸化物が好ましく、酸化物は好ましくない。鉄はニッケルより酸化されやすく、この場合問題となるのは鉄の酸化物であり、特に価数の多い鉄の酸化物は水に溶出しにくいので、ステンレス鋼表面に存在しないことが好ましい。

【0012】そこで、本発明に従って還元剤の存在下でステンレス鋼を研磨すれば、その研磨熱により鉄成分の表面への拡散を助長し、ステンレス鋼表層部は鉄リッチな状態になる。この表層部に集積した鉄分は還元剤の作用により酸化物になりにくく（次式(a)(b)参照）、その大部分は水酸化鉄になる。かくして、ステンレス鋼の表層部には水酸化鉄のリッチな層が形成され、この水酸化鉄上に適切な還元剤の存在下、所定の金属を無電解メッキすることができる。

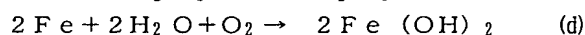


4

還元剤として次亜リン酸等の薬剤を用いて湿式研磨する場合または水素気流中で湿式研磨する場合は式(a)(b)に従ってステンレス鋼表面の反応が進行する。

【0013】ダイヤモンドにより研磨をする場合は、ステンレス鋼から切り屑が出て、研磨部の温度上昇もあるので、潤滑剤が必要となり、この潤滑剤に還元剤を含有させる。その場合の水酸化鉄の生成反応式は、上記(a)(b)と同様である。

【0014】さらに、不純物入り（ Fe_2O_3 含有）アルミナで研磨する場合は、以下の反応式(c)のようにAlにより酸化鉄が還元され、反応式(d)のように水酸化鉄が生成する。



【0015】

【実施例】以下に本発明の実施例を説明する。テストピースとしては、15mm×15mm×1mm厚みの大きさのSUS316Lを使用した。そして、このテストピースを以下の表1に示すような各条件で無電解メッキ前の表面処理を行った。そして、この表面処理後のテストピースを、以下の表2に示す浴組成の液を10倍に希釈して銅イオンを約3000ppm添加したメッキ液に浸漬して、水素気流中で銅メッキを行った。テストピースへの銅の析出および密着性について、良好(○)・やや不良(△)・不良(×)に分けて評価した結果を表1に記載する。

【0016】

【表1】

| | No | 無電解メッキ前の表面処理 | 銅の析出 | 密着性 |
|--|----|--|------|-----|
| 実施例 | 1 | #240SiC砥粒で湿式(※還元剤入り)研磨 | ○ | ○ |
| | 2 | アルミナ研磨(JIS R6111-1974の表3記号Aのもの) | ○ | ○ |
| | 3 | ダイヤモンド研磨 [ストリアス製ダイヤモンドスプレーを用いて研磨し、潤滑剤としてはDP-ルブリカントブルーを用い、それに還元剤としてアルコールを含有させた。] | ○ | ○ |
| 比較例 | 4 | #320SiC砥粒で湿式研磨 | △ | × |
| | 5 | 酸洗 | △ | × |
| | 6 | 電解研磨 | × | × |
| ※還元剤としては、次亜リン酸ソーダ、亜リン酸ソーダ、亜リン酸、アスコルビン酸、しょう酸、EDTA、エチルアルコールを使用し、10%水溶液とした。 | | | | |

5

【0017】

【表2】

| | | | |
|------|--------|------|--------|
| 液温 | 20℃ | ニッケル | 20ppm |
| pH | 1.5 | 銅 | 150ppm |
| 全鉄 | 200ppm | リン酸 | <1% |
| 全クロム | 25ppm | 色 | 淡緑色 |

【0018】表1に明らかなように、本実施例に係るものはすべてメッキ密着性が良好であり、一方、比較例のメッキ密着性は良くない。

【0019】なお、湿式研磨装置は図1に示すような構成のものであり、同図において、1は缶体であり、この缶体1の内面にテストピースが固定されている。2は砥粒を表面に付着したベルト、3は還元剤入りの水溶液、4はベルト2を駆動するモータ、5はエアシリンダであり、このエアシリンダ5により缶体1内面に対するベルト2の押圧力を調整することが可能である。そして、これら機器を搭載したマニピュレータ6はX-Y2軸方向に移動可能であり、さらにマニピュレータ6の先端部は、パワーシリンダ7により垂直から水平まで傾動することが可能である。

【0020】次に、表1中のNo2の試料についてのオージェ電子分光分析による元素分析結果を図2に示す。図2における各記号の意味は、□=Fe、△=Cr、○=Niであり、図の縦軸は原子濃度(%)、横軸はスパッタリング時間(min, 1min=10Å)を示す。図2に明らかなように、表面にFeが多く、逆にCrが少

6

放出数)、横軸は運動エネルギー(eV)を示す。図3に明らかなように、水素気流中でアルミナ砥粒で湿式研磨したものの表面は金属(Me)の水酸化物($Me_n(OH)_m$)が殆どであり、一方、図4、図5に明らかなように、炭化珪素砥粒で湿式研磨したもの(図4)および電解研磨したもの(図5)の表面には、金属(Me)の酸化物(Me_nO_m)が多い。

【0021】

【発明の効果】本発明による最表層の表面組成が鉄の水酸化物であるステンレス鋼は無電解メッキ用ステンレス鋼として好適であり、しかもステンレス鋼の表面を還元剤の存在下で研磨するという極めて簡単な方法で製造することができるので、ステンレス鋼の多機能化を促進する上で本願発明の果たす役割は極めて大きく、産業上の利用性は顕著である。

【図面の簡単な説明】

【図1】湿式研磨方法を実施する装置の概略構成を示す図である。

【図2】実施例のテストピースのオージェ電子分光分析結果を示す図である。

【図3】実施例のテストピースのESCAによる表面分析結果を示す図である。

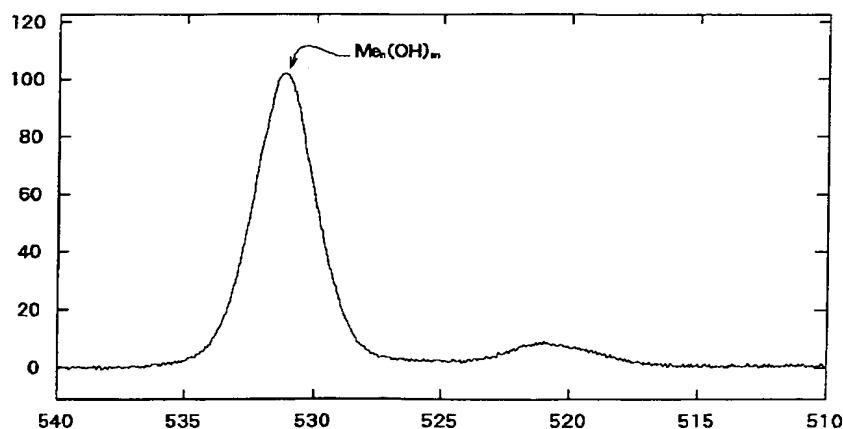
【図4】比較例のテストピースのESCAによる表面分析結果を示す図である。

【図5】別の比較例のテストピースのESCAによる表面分析結果を示す図である。

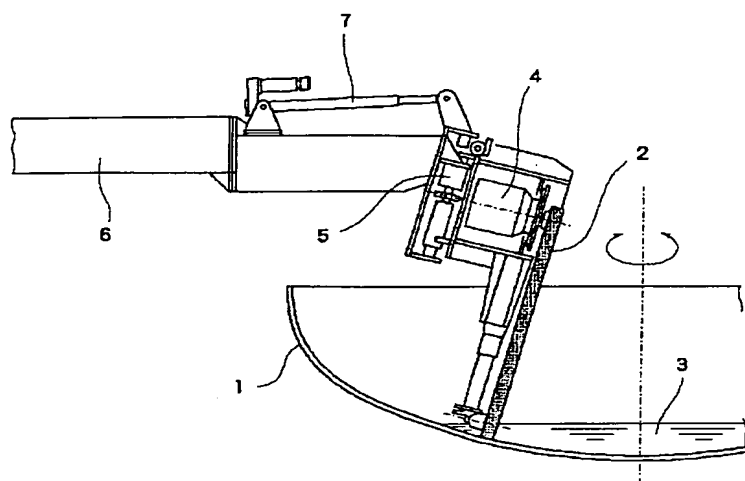
【符号の説明】

- 1…缶体
- 2…ベルト
- 3…水溶液
- 4…モータ
- 5…エアシリンダ
- 6…マニピュレータ
- 7…パワーシリンダ

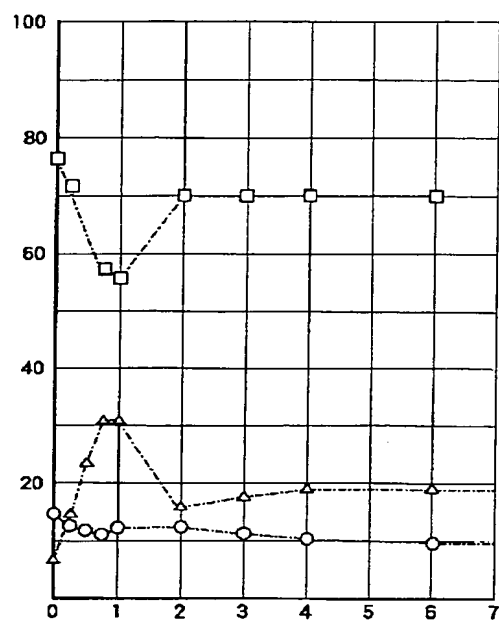
【図3】



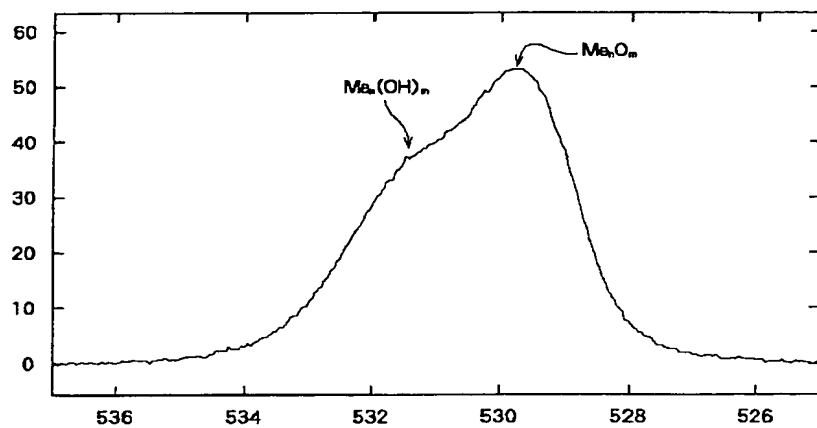
【図1】



【図2】



【図4】



【図 5】

